

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年6月21日 (21.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/44132 A1

- (51) 國際特許分類7:
C08K 3/22, 5/00, C08J 3/20
- (21) 國際出願番号:
PCT/JP00/08928
- (22) 國際出願日:
2000年12月15日 (15.12.2000)
- (25) 國際出願の言語:
日本語
- (26) 國際公開の言語:
日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/359745
1999年12月17日 (17.12.1999) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP). 富士チタン工業株式会社 (FUJI TITANIUM INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-6591 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 河本善実
- (52) (KAWAMOTO, Yoshimi) [JP/JP]. 大迫史憲 (OSAKO, Fuminori) [JP/JP]. 岡田 均 (OKADA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒651-1503 兵庫県神戸市北区道場町生野96番地の1 富士チタン工業株式会社 神戸研究所内 Hyogo (JP). 永井久仁子 (NAGAI, Kuniko) [JP/JP]; 〒243-0301 神奈川県愛甲郡愛川町角田字小沢上原426番1 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 烏本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): JP, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 國際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: DISPERSION COMPOSITION OF ULTRAFINE PARTICLES, COMPOSITION FOR INTERLAYER FOR LAMINATED GLASS, INTERLAYER, AND LAMINATED GLASS

(54) 発明の名称: 超微粒子分散液組成物、合せガラスの中間膜用組成物、中間膜および合せガラス

(57) Abstract: Ultrafine heat-ray-shielding particles which have an average particle diameter of 10 to 60 nm and in which the content of ultrafine particles having a particle diameter not smaller than 60 nm is 15% by volume or lower based on all the particles are dispersed and incorporated into a plasticizer. Thus, a dispersion composition is obtained in which the ultrafine particles are evenly dispersed. By using the composition, a low-haze interlayer for laminated glasses which has excellent heat-ray-shielding performance and a laminated glass are obtained.

(57) 要約:

可塑剤中に、平均粒子径10～60nm、60nm以上の粒子径を有する超微粒子の体積比が全粒子の15%以下である熱線遮蔽性超微粒子を分散配合することにより、超微粒子が均一に分散した、超微粒子分散液組成物が得られる。この組成物を用いることにより、ヘイズ値が小さく熱線遮蔽性能に優れた合せガラス用の中間膜、合せガラスが得られる。

WO 01/44132 A1

明細書

超微粒子分散液組成物、合せガラスの中間膜用組成物、中間膜および合せガラス

技術分野

本発明は、熱線遮蔽性超微粒子（以下、「超微粒子」という）を含む微粒子分散液組成物、合せガラスの中間膜用組成物、これを用いた中間膜および合せガラスに関する。特に、超微粒子が均一に分散しているため、各種樹脂成形体に配合して、超微粒子が均一に分散した透明性に優れる樹脂成形体を得ることができる微粒子分散液組成物に関する。さらに、合せガラスの中間膜に用いて、ヘイズ値が小さく、透明で熱線遮蔽性能に優れる中間膜を形成できる中間膜用組成物、これを用いた中間膜および合せガラスに関する。

背景技術

スズ含有酸化インジウム（以下「ITO」という）やアンチモン含有酸化スズ（以下、「ATO」という）などは、車両用窓ガラス、建築用窓ガラスの熱線反射膜、または太陽電池や液晶ディスプレイ等の透明電極、エレクトロルミネッセンスディスプレイやタッチパネル等の透明導電膜などの各種の用途に用いられている。ITOやATOからなる膜は、スパッタリング法、真空蒸着法、塗布法等により形成される。近年、ITO微粒子やATO微粒子などの超微粒子を有するフィルムを形成する方法が注目されている。形成方法には、超微粒子を有する塗料をフィルムに塗布する方法、超微粒子を樹脂中に練り込む方法がある。これにより、複雑な形状への加工が可能となる。

ところで、車両用窓ガラスや建築用窓ガラスには、断熱、熱線遮蔽等の機能を求められるものがある。特に、車両用窓ガラスにおいては、車内に入射する太陽光の輻射エネルギーを遮蔽し、車内の温度上昇、冷房負荷を抑制することが求められる。そのため、ガラス表面に金属酸化物の透明薄膜からなる熱線反射膜を形成したり、ガラス自身の組成や着色を調整して熱線吸収性能を付与して熱線遮蔽性能を改良したガラスが車両用窓ガラスに用いられている。しかし、ガラスの表面に金属酸化物等の薄膜を形成すると、ガラスに導電性が生じるため、電波透過

性が低減される。したがって、例えば、車両のキーレスエントリーシステム、または将来の高速道路における自動課金システム等の電波信号による各種システムに対応できないおそれがある。

車両の運転席前面の窓ガラス（フロントガラス）に用いられる合せガラスの中間膜に、熱線遮蔽性能、電波透過性等の機能を付与すれば、車両用窓ガラスとして有用である。そこで、特開平8-259279号公報には、2枚の透明ガラス板の間に配設する中間膜に粒径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の機能性超微粒子を分散した合せガラスが提案されている。このような合せガラスによれば、熱線や紫外線を遮断しつつ、電波透過性が得られる。

一般に、合せガラスの中間膜に微粒子が混入されていると、ヘイズ値が増大する。すなわち、中間膜に超微粒子が分散配合された合せガラスは、ヘイズ値が大きくなる傾向にある。そこで、上記公報記載の合せガラスでは、微粒子の粒子径を小さくすることでヘイズ値の増大を防ぐとされている。具体的には、同公報には、粒子径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の超微粒子、好ましくは $0.1\sim0.001\text{ }\mu\text{m}$ 、さらには $0.03\sim0.01\text{ }\mu\text{m}$ の粒径分布の超微粒子が好ましい、と記載されている。

しかし、超微粒子の粒子径を小さくすると、超微粒子が酸化しやすくなる。その結果、超微粒子の熱線遮蔽性能が低下する。したがって、ヘイズ値の増大を防ぐために、同公報にあるように単純に粒子径を小さくすると、充分な熱線遮蔽性能が得られない。結果として、視認性が確保できるヘイズ値を有するとともに所望の熱線遮蔽性能を有する合せガラスを得ることが困難であった。

本発明の目的は、各種樹脂成形体に配合して、超微粒子が均一に分散した透明性に優れる樹脂成形体を得ることができる超微粒子分散液組成物の提供にある。

本発明の目的は、また、合せガラスの中間膜に超微粒子を均一に分散させて、導電性が小さく熱線遮蔽性能に優れる合せガラスを得ることができる中間膜用組成物、これを用いた中間膜、および合せガラスの提供にある。

発明の開示

本発明は、可塑剤と可塑剤中に分散配合された熱線遮蔽性超微粒子とを含み、

熱線遮蔽性超微粒子の平均粒子径が $10\sim60\text{ nm}$ であり、 60 nm 以上の粒子径を有する熱線遮蔽性超微粒子の体積の総和が、全粒子の体積の総和の 15% 以下である超微粒子分散液組成物を提供する。また、本発明は、可塑剤と可塑剤中に分散配合された熱線遮蔽性超微粒子とを含み、熱線遮蔽性超微粒子の平均粒子径が $15\sim30\text{ nm}$ であり、 40 nm 以上の粒子径を有する熱線遮蔽性超微粒子の体積の総和が、全粒子の体積の総和の 10% 以下である超微粒子分散液組成物を提供する。以下、これらの超微粒子分散液組成物を「本発明の液組成物」という。

本発明は、前記の超微粒子分散液組成物を含む合せガラスの中間膜用組成物(以下、「本発明の膜組成物」という)を提供する。

本発明は、合せガラス用中間膜の主構成樹脂、熱線遮蔽性超微粒子、および可塑剤を含む中間膜用樹脂材料が膜状に形成された合せガラス用中間膜において、熱線遮蔽性超微粒子の平均粒子径が $10\sim60\text{ nm}$ であり、 60 nm 以上の粒子径を有する熱線遮蔽性超微粒子の体積の総和が、全粒子の体積の総和の 15% 以下である合せガラス用中間膜を提供する。また、本発明は、合せガラス用中間膜の主構成樹脂、熱線遮蔽性超微粒子、および可塑剤を含む中間膜用樹脂材料が膜状に形成された合せガラス用中間膜において、熱線遮蔽性超微粒子の平均粒子径が $15\sim30\text{ nm}$ であり、 40 nm 以上の粒子径を有する熱線遮蔽性超微粒子の体積の総和が、全粒子の体積の総和の 10% 以下である合せガラス用中間膜を提供する。

本発明は、複数枚のガラス板が、前記の合せガラス用中間膜を介して積層された、合せガラスを提供する。

本発明の液組成物または膜組成物は、可塑剤とその可塑剤中に分散配合された超微粒子とを含んでなる。超微粒子の平均粒子径は、 $10\sim60\text{ nm}$ の範囲内、好ましくは $15\sim30\text{ nm}$ の範囲内にある。各組成物中の超微粒子の粒子径はある程度の粒度分布を有するものの、 60 nm 以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和は、全超微粒子の体積の総和の 15% 以下、好ましくは 10% 以下である。このように、各組成物中における 60 nm 以上の粒子径を有する超微粒子の含有割合を小さく抑えることにより、ヘイズ値の小さい液組成物および膜組成物

を得ることができ、さらにヘイズ値の小さい合せガラスの中間膜および合せガラスを得ることができる。

すなわち、単純に粒子径を小さくしてヘイズ値を抑えようすると、熱線遮蔽性能の低下を招く不具合が発生する。これに対し本発明は、平均粒子径が10～60nmであって、60nm以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和が全粒子の体積の総和の15%以下である超微粒子を用いることによって、上記不具合を解消できる。なお、超微粒子の体積の総和とは、各粒子のすべての体積値を合計した量である。

平均粒子径を15～30nmとすることは、液組成物または膜組成物中の超微粒子の粒子径が大きすぎず、かつ小さすぎないようにすることに有益である。もちろん、平均粒子径を15～30nmとすることだけでは、ヘイズ値が大きくなったり、熱線遮蔽性能が低下したりするので、本発明では極端に粒子径の大きい超微粒子と極端に粒子径の小さい超微粒子とが混在しないようにしている(60nm以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和が全粒子の体積の総和の15%以下である)。

一方で、極端に粒子径の大きい超微粒子と極端に粒子径の小さい超微粒子とが混在しなくても、ヘイズ値が大きくなることがある。そこで、以下に、平均粒子径を15～30nmとした場合には、40nm以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和が全粒子の体積の総和の10%以下とすることが有益であることを説明する。

可塑剤に超微粒子を分散させる場合、超微粒子の粒子径のばらつきが大きいと、均一な分散が困難になる。均一に分散されないと、超微粒子は液中で二次凝集をおこしやすい。二次凝集は、ヘイズ値の増大を招く。したがって、極端に粒子径の大きい超微粒子と極端に粒子径の小さい超微粒子とが混在しなくても、粒子径のばらつきが大きいと、ヘイズ値が大きくなる。そのため、ヘイズ値を増大させないためには、粒子径のばらつきを抑えることが有益である。

極端に粒子径の大きい超微粒子と極端に粒子径の小さい超微粒子とが混在しない条件下で、平均粒子径が特別に大きくなりない場合(平均粒子径が30nm以下の場合)には、粒子径のばらつきについて次のことがいえる。すなわち、平均粒子

径が特別大きくなない場合、粒子径の極端に大きい超微粒子の含有割合はおのずと小さくなる。そのため、このような場合、極端に粒子径の大きい超微粒子の含有割合に大きな違いがなくても、次のような2つのケースが想定される。ケース1；平均粒子径の値よりも若干大きい粒子径を有する超微粒子の含有割合が大きい。ケース2；平均粒子径の値よりも若干大きい粒子径を有する超微粒子の含有割合が小さい。ケース1が粒子径のばらつきが大きい場合に該当し、ケース2が粒子径のばらつきが小さい場合に該当する。したがって、二次凝集を抑制するためには、平均粒子径の値よりも若干大きい粒子径を有する超微粒子の含有割合が小さいこと（ケース2）が求められる。

なお、ケース1の場合の粒度分布は、分布曲線におけるピーク値が小さく、分布曲線の裾野の広がりが小さいような分布である。いいかえると、このような分布曲線は、低くなだらかな山のような曲線になる。ケース2の場合の粒度分布は、分布曲線が鋭いピークを有する曲線になるような分布である。

もちろん、特殊な分散手法や特殊な分散剤を用いることで、粒子径にはばらつきがあっても二次凝集を抑制することはできる。一方で、特殊な分散手法や特殊な分散剤を考慮しない場合には、平均粒子径の値よりも若干大きい粒子径を有する超微粒子の含有割合を小さくすることが求められる。したがって、特殊な分散手法や特殊な分散剤を考慮しない条件下では、本発明の液組成物中または膜組成物中の、熱線遮蔽性超微粒子の平均粒子径が $15\sim30\text{ nm}$ である場合、 40 nm 以上の粒子径を有する熱線遮蔽性超微粒子の体積の総和が、全粒子の体積の総和の10%以下である。そして、平均粒子径が $15\sim30\text{ nm}$ であって、 40 nm 以上の粒子径を有する粒子の体積の総和が全粒子の体積の総和の10%以下である超微粒子を用いることによって、粒子径を小さくしてヘイズ値を抑えつつ、熱線遮蔽性能の低下を防止できる。

本発明の液組成物、膜組成物または中間膜の必須成分である可塑剤は、用途に応じて適宜選択されるので、特に制限はない。例えば、一塩基酸エステル、多塩基酸エステル等の有機可塑剤；有機リン酸系、有機亜リン酸系等のリン酸系可塑剤などが用いられる。

一塩基酸エ斯特ルとしては、例えば次のものが好ましい。酪酸、イソ酪酸、カ

プロン酸、2-エチル酪酸、ヘプタン酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸（n-ノニル酸）、デシル酸等の有機酸と、トリエチレングリコールとの反応によって得られるグリコール系エステル。他に、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコールと、上記有機酸との反応によって得られるエステルも使用できる。多塩基酸エステルとしては、例えば次のものが挙げられる。アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の有機酸と、炭素数4～8の直鎖状または分岐状アルコールとの反応によって得られるエステル。リン酸系可塑剤としては、例えば次のものが挙げられる。トリプトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等。

上記可塑剤の中で、特に次のものが好適に用いられる。トリエチレングリコール-ジ-2-エチルブチレート、トリエチレングリコール-2-エチルヘキソエート、トリエチレングリコール-ジ-カプリレート、トリエチレングリコール-ジ-n-オクトエートの他、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルカルビトールアジペート等。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

本発明における超微粒子としては、ITO微粒子、ATO微粒子、酸化亜鉛微粒子、窒化チタン微粒子などを用いることができる。さらに、これらを適宜選択し、必要に応じて混合して用いることもできる。中でも、ITO微粒子は、少量で所望の熱線遮蔽性能が得られる点で好ましい。

このITO微粒子におけるスズとインジウムとの含有割合は、質量比にて1：99～20：80、好ましくは4：96～15：85である。含有割合をこの範囲にすることで、所望の熱線遮蔽性能が得られる。

このITO微粒子の製造法は、従来公知のいずれの製造法でもよく、特に制限はない。ITO微粒子の製方法としては、例えば次の方法が挙げられる。インジウム化合物またはスズ化合物の水溶液を加水分解させ、生成したコロイド粒子を含有するゾルを濾過洗浄した後、加熱処理する方法。インジウム・スズ混合水酸化物を有機溶媒に分散し共沸脱水した後、仮焼する方法。また反応系中の水分量を有機溶媒量以下として、インジウム塩及び錫塩の溶液にアルカリ水溶液を添加し、インジウム水酸化物と錫水酸化物の混合物を生成させ、加熱処理する方法。

中でも、スズ塩およびインジウム塩の溶液にアルカリ水溶液を添加して得られる酸化スズおよび酸化インジウムの水和物を加熱処理する方法が好ましい。この製造法において、加熱処理する際に、予め所定の粒径に解碎処理すると、粗大粒子が減少し、粒子径を均一にできる点で、有効である。

本発明の液組成物において、超微粒子と可塑剤との含有割合は、超微粒子の分散性、所望の熱線遮蔽性能、または用いる超微粒子の材質等に応じて適宜決定される。特に、超微粒子としてITO微粒子を用いる場合、可塑剤の含有割合は、分散性が良く、均一にITO微粒子を分散できる観点から、ITO微粒子100質量部に対して20～2000質量部の範囲が好ましく、さらに60～1000質量部の範囲が好ましい。

本発明の液組成物、膜組成物または中間膜には、超微粒子の分散性を向上させるため、必要に応じて分散剤を添加することが好ましい。分散剤としては、高級脂肪酸エステルを用いることが好ましい。高級脂肪酸エステルとしては、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等が挙げられる。特に、ポリグリセリン脂肪酸エステルが好ましい。ポリグリセリンは α 位で縮合した直鎖状ポリグリセリン以外に、一部 β 位で縮合した分岐状ポリグリセリン、環状ポリグリセリンを含有してもよい。

ポリグリセリン脂肪酸エステルを構成するポリグリセリンは、数平均重合度が2～20であればよい。特に、ITO微粒子の分散性がよい点で、数平均重合度は2～10が好ましい。

脂肪酸としては、分岐状または直鎖状の飽和または不飽和脂肪酸である。例えば、カプロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ノナン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ベヘニン酸、パルミチン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソノナン酸、アラキン酸などの脂肪族モノカルボン酸などが挙げられる。

本発明において、高級脂肪酸エステルとして用いられるポリグリセリン脂肪酸エステルとして、例えば、下記のグリセリン脂肪酸エステルの1種または2種以上の混合物が挙げられる。

ジグリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノパルミレート、ジグリセリン

モノパルミテート、ジグリセリンモノステアレート、ジグリセリンモノオレート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンモノベヘネート、ジグリセリンモノカプリレート、ジグリセリンモノカプレート、ジグリセリンモノリノレート、ジグリセリンモノリシノレート、ジグリセリンモノアジペート、ジグリセリンモノセバシネット、ジグリセリンジラウレート、ジグリセリンジパルミレート、ジグリセリンジパルミテート、ジグリセリンジステアレート、ジグリセリンジオレート、ジグリセリンジオレエート、ジグリセリンジベヘネート、ジグリセリンジカプリレート、ジグリセリンジカプレート、ジグリセリンジリノレート、ジグリセリンジリシノレート、ジグリセリンジアジペート、ジグリセリンジセバシネット、トリグリセリンモノラウレート、トリグリセリンモノパルミレート、トリグリセリンモノオレート、トリグリセリンモノオレエート、トリグリセリンモノベヘネート、トリグリセリンモノカプリレート、トリグリセリンモノカプレート、トリグリセリンモノリノレート、トリグリセリンモノリシノレート、トリグリセリンモノアジペート、トリグリセリンモノセバシネット、トリグリセリンジラウレート、トリグリセリンジパルミレート、トリグリセリンパルミテート、トリグリセリンジステアレート、トリグリセリンジオレート、トリグリセリンジオレエート、トリグリセリンジベヘネート、トリグリセリンジカプリレート、トリグリセリンジリノレート、トリグリセリンジリシノレート、トリグリセリンジアジペート、トリグリセリンジセバシネット、テトラグリセリンモノラウレート、テトラグリセリンモノパルミレート、テトラグリセリンモノパルミテート、テトラグリセリンモノステアレート、テトラグリセリンモノオレート、テトラグリセリンモノオレエート、テトラグリセリンモノベヘネート、テトラグリセリンモノカプリレート、テトラグリセリンモノカプレート、テトラグリセリンモノリノレート、テトラグリセリンモノリシノレート、テトラグリセリンモノアジペート、テトラグリセリンモノセバシネット、テトラグリセリンジラウレート、テトラグリセリンジパルミレート、テトラグリセリンパルミテート、テトラグリセリンジステアレート、テトラグリセリンジオレート、テトラグリセリンジオレエート、テトラグリセリンジベヘネート、テトラグリセリンジカプリレート、

テトラグリセリンジカプレート、テトラグリセリンジリノレート、テトラグリセリンジリシノレート、テトラグリセリンジアジペート、テトラグリセリンジセバシネート、ヘキサグリセリンモノラウレート、ヘキサグリセリンモノパルミレート、ヘキサグリセリンモノパルミテート、ヘキサグリセリンモノステアレート、ヘキサグリセリンモノオレート、ヘキサグリセリンモノオレエート、ヘキサグリセリンモノベヘネート、ヘキサグリセリンモノカプリレート、ヘキサグリセリンモノカプレート、ヘキサグリセリンモノリノレート、ヘキサグリセリンモノリシノレート、ヘキサグリセリンモノアジペート、ヘキサグリセリンモノセバシネット、ヘキサグリセリンジラウレート、ヘキサグリセリンジパルミレート、ヘキサグリセリンパルミテート、ヘキサグリセリンジステアレート、ヘキサグリセリンジオレート、ヘキサグリセリンジオレエート、ヘキサグリセリンジベヘネート、ヘキサグリセリンジカプリレート、ヘキサグリセリンジカプレート、ヘキサグリセリンジリノレート、ヘキサグリセリンジアジペート、ヘキサグリセリンジセバシネット、デカグリセリンモノラウレート、デカグリセリンモノパルミレート、デカグリセリンモノパルミテート、デカグリセリンモノオレート、デカグリセリンモノベヘネート、デカグリセリンモノカプリレート、デカグリセリンモノカプレート、デカグリセリンモノリノレート、デカグリセリンモノアジペート、デカグリセリンモノセバシネット、デカグリセリンジラウレート、デカグリセリンジパルミレート、デカグリセリンパルミテート、デカグリセリンジステアレート、デカグリセリンジオレート、デカグリセリンジオレエート、デカグリセリンジベヘネート、デカグリセリンジカプリレート、デカグリセリンジカプレート、デカグリセリンジリノレート、デカグリセリンジリシノレート、デカグリセリンジアジペート、デカグリセリンジセバシネット、ポリグリセリンモノラウレート、ポリグリセリンモノパルミレート、ポリグリセリンモノパルミテート、ポリグリセリンモノステアレート、ポリグリセリンモノオレート、ポリグリセリンモノオレエート、ポリグリセリンモノベヘネート、ポリグリセリンモノカプリレート、ポリグリセリンモノカプレート、ポリグリセリンモノリノレート、ポリグリセリンモノリシノレート、

ポリグリセリンモノアジペート、ポリグリセリンモノセバシネット、ポリグリセリンジラウレート、ポリグリセリンジパルミレート、ポリグリセリンパルミテート、ポリグリセリンジステアレート、ポリグリセリンジオレート、ポリグリセリンジオレエート、ポリグリセリンジベヘネート、ポリグリセリンジカプリレート、ポリグリセリンジカプレート、ポリグリセリンジリノレート、ポリグリセリンジリシノレート、ポリグリセリンジアジペート、ポリグリセリンジセバシネット、ポリグリセリンポリラウレート、ポリグリセリンポリパルミレート、ポリグリセリンポリパルミテート、ポリグリセリンポリスティアレート、ポリグリセリンポリオレート、ポリグリセリンポリオレエート、ポリグリセリンポリベヘネート、ポリグリセリンポリカプリレート、ポリグリセリンポリカプレート、ポリグリセリンポリリノレート、ポリグリセリンポリリシノレート、ポリグリセリンポリアジペート、ポリグリセリンポリセバシネットなどが挙げられる。これら以外にも、各種飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、直鎖型脂肪酸、分岐型脂肪酸などとポリグリセリンとのエステル結合体などが例示される。

本発明で高級脂肪酸エステルとして用いられるポリグリセリン脂肪酸エステルの具体例として、味の素社から商品名「アジスパー」として市販されているもの、阪本薬品工業社から商品名「SYグリスター」として市販されているものなどが挙げられる。

さらに、高級脂肪酸エステルとしては、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルが好ましい。水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルとしては、水酸基を有する不飽和脂肪酸と、ポリグリセリン、ソルビタン、ショ糖等とのエステルを例示できる。特に、水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルとしては、ポリグリセリンのエステルが好ましい。ポリグリセリンは、 α 位で縮合した直鎖状ポリグリセリンの他に、一部 β 位で縮合した分岐状ポリグリセリンや、環状ポリグリセリンを含有してもよい。

水酸基を有する不飽和脂肪酸は、分子内に少なくとも1個の水酸基と、少なくとも1種の二重結合または三重結合を有する鎖式カルボン酸である。水酸基を有する不飽和脂肪酸としては、例えばリシノール酸、リシノステアロイル酸、リシノエライジン酸等が挙げられる。

水酸基を有する不飽和脂肪酸のエステルとして用いられるポリグリセリンのエステルとしては、例えば次のグリセリンエステルの1種または2種以上の混合物が挙げられる。なお、これらの例示はすでに述べたものであるが、特に好ましい例として列挙する。ジグリセリンモノリシノレート、ジグリセリンジリシノレート、トリグリセリンモノリシノレート、トリグリセリンジリシノレート、テトラグリセリンモノリシノレート、テトラグリセリンジリシノレート、ヘキサグリセリンモノリシノレート、ヘキサグリセリンジリシノレート、デカグリセリンモノリシノレート、デカグリセリンジリシノレート、ポリグリセリンモノリシノレート、ポリグリセリンジリシノレート、ポリグリセリンポリリシノレート。これら以外にも、各種の水酸基を有する不飽和脂肪酸とポリグリセリンとの結合体を例示できる。

本発明の液組成物は、前記の成分以外に、分散時に粘度を下げ、分散性を良くする目的で、有機溶剤等を含んでいてもよい。有機溶剤としては、トルエン、キシレン、高沸点石油炭化水素、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなどの炭化水素系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ブチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジグライムなどのエーテル系溶剤、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシプロピルアセテートなどのエステル系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イブチルアルコール、t-ブチルアルコール、アミルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサール、ベンジルアルコール、p-t-ブチルベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルキレングリコールのモノエーテル系溶剤の他、ジメ

チルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、等が挙げられる。これらの有機溶剤は、本発明の液組成物または膜組成物の用途により適宜選択される。これらの有機溶剤は、単独または2種以上を混合して適宜使用できる。

本発明の液組成物の製造は、超微粒子および可塑剤、ならびにその他必要に応じて配合される成分、例えば、分散剤や有機溶剤を、ロールミル、ボールミル、サンドグランドミル、ペイントシェーカー、ニーダー、ディゾルバー、超音波分散機などを適宜用いて分散することで製造できる。

分散は、超微粒子の種類、超微粒子および可塑剤の配合割合、使用する分散装置などに応じて適宜調整される。

本発明の液組成物は、製造時に可塑剤の量を適宜調整することにより、そのまま合せガラス用中間膜の製造に供し得る濃度のものとすることもできる。また濃度が濃い状態で保管、運搬し、使用者において可塑剤または溶剤で薄めて適當な濃度に調整して使用することもできる。

本発明の液組成物は、車両用合せガラスの中間膜を形成するための中間膜用組成物として好適である。すなわち、本発明の液組成物は、ヘイズ値が小さく、透明で熱線遮蔽性能に優れる中間膜を形成できる。また、超微粒子の分散性に優れるため、本発明の液組成物は車両用合せガラスの中間膜用の材料だけではなく、車両用または建築用窓ガラスに使用される熱線遮蔽フィルム等の用途にも適用可能である。

本発明の液組成物に、中間膜の主構成樹脂、さらに必要に応じて、可塑剤、他の添加剤等を配合して、合せガラスの中間膜用組成物とすることができる。

中間膜の主構成樹脂としては、ポリビニルブチラール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂等が挙げられる。他の添加剤としては、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、接着力調整剤、着色剤等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名:チヌビンP)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名:チヌビン320)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

(チバガイギー社製、商品名：チヌビン326)、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジーアミルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、商品名：チヌビン328)等のベンゾトリアゾール系が挙げられる。光安定剤としては、ヒンダードアミン系のものとして、例えば、旭電化社製、商品名：アデカスタブルA-57などが挙げられる。酸化防止剤としては、フェノール系のものとして、例えば、住友化学社製、商品名：スミライザーBHT、チバガイギー社製、商品名：イルガノックス1010等が挙げられる。接着力調整剤としては、例えば、カルボン酸の金属塩、すなわち、オクチル酸、ヘキシリ酸、酪酸、蟻酸等のリウム塩などが挙げられる。

上記のように得られる中間膜用組成物と中間膜の主構成樹脂とを用いて、ヘイズ値が小さく、透明で熱線遮蔽性能に優れる合せガラス用中間膜が得られる。すなわち、中間膜用組成物に、中間膜の主構成樹脂と必要に応じて添加される添加剤とを混練し、膜状に形成して、中間膜が得られる。

ところで、分散性の向上の観点から、中間膜に必要な可塑剤に対して少ない量の可塑剤を用いて超微粒子を分散した分散液組成物を作製した後に、中間膜用組成物を作製することがある。こうした場合、中間膜を形成する場合には、分散液組成物にさらに可塑剤を加えた後に、中間膜を形成することになる。

上記のように得られる中間膜中の超微粒子の平均粒子径は10～60nm、好ましくは15～30nmの範囲にある。中間膜中の超微粒子の粒子径には、ある程度のばらつきがあるものの、60nm以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和は、中間膜中の全超微粒子の体積の総和の15%以下である。また、二次凝集の発生を効果的に防止する観点で、中間膜中の超微粒子の平均粒子径は15～30nmであり、40nm以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和は、中間膜中の全超微粒子の体積の総和の10%以下である。

このように、中間膜中の60nm以上の粒子径を有する超微粒子の含有割合、40nm以上の粒子径を有する超微粒子の含有割合を小さく抑えることにより、中間膜、ひいては合せガラスのヘイズ値を小さくできる。すなわち、本発明においては、平均粒子径が10～60nmであって、60nm以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和が全粒子の体積の総和の15%以下の超微粒子を用い

ることによって、単純に粒子径を小さくしてヘイズ値を抑えようすると、熱線遮蔽性能の低下を招くという不具合を解消できる。また、本発明においては、平均粒子径が 15 ~ 30 nm であって、40 nm 以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和が全粒子の体積の総和の 10 % 以下である超微粒子を用いることによって、単純に粒子径を小さくしてヘイズ値を抑えようすると、熱線遮蔽性能の低下を招くという不具合を解消できる。

この場合、中間膜中には、中間膜の主構成樹脂、超微粒子、可塑剤、および必要に応じて添加される分散剤（分散液に含まれる）や接着性付与剤（中間膜中に含まれる）等の添加剤の総質量 100 質量部に対し、超微粒子が 0.01 ~ 1 質量部含まれていることが好ましい。

上記粒度分布を有する超微粒子により、さらには上記好ましい配合割合により作製された中間膜を用いることによって、次のような効果を得ることができる。すなわち、作製された中間膜を複数枚のガラス板間に介在させて、複数枚のガラス板が中間膜を介して積層された合せガラスを作製する。こして、車両用窓ガラスに適した、小さなヘイズ値を有し、熱線遮蔽性能に優れ、かつ電波透過性能を有する合せガラスが得られる。

本発明において、60 nm 以上の超微粒子の体積割合、40 nm 以上の超微粒子の体積割合の測定方法としては、次のものを例示できる。液中の超微粒子、すなわち、本発明の液組成物中の超微粒子については、動的散乱式粒度分布測定法による粒度分布測定機を用いることが好ましい。この場合、用いる粒度分布測定機として、体積基準で液中の粒子の体積割合を測定する装置を用いることが好ましい。その理由は、測定しようとする体積割合を直接測定できるからである。

粒度分布を測定する手法には、いくつかの手法がある。その手法とは、個数基準による手法、長さ（粒子径）基準による手法、面積基準による手法、質量基準（体積基準）による手法である。これらの各手法により測定される各基準での粒度分布は、公知の換算方法によって体積基準の粒度分布に換算できる。したがつて、体積割合を測定するにあたり、これらいずれの基準の粒度分布測定機を用いてもよい。一方で、上記した理由により、体積基準の粒度分布測定機が用いられることが好ましい。

中間膜中の超微粒子については、中間膜のTEM画像から、粒子径および粒子数を求めることが好ましい。この場合、中間膜を薄く切断した試料を作製してTEM画像を得るため、複数の試料によるサンプリングを行なうことが好ましい。

実施例

以下、本発明の実施例および比較例によって、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、以下の「液例」は分散液の例を示し、「膜例」は各液例により得られた液組成物を用いて作製した中間膜の例を示す。

(液例 1)

ITO微粒子 (S n : I n = 1 : 9) 2000 g、分散剤としてポリグリセリン脂肪酸エステル (味の素(株) 製、アジスパー) 200 g、および可塑剤1800 gを、シンマルエンタープライゼス製ビーズミルECM-Pilotに投入し、7時間処理して、ITO微粒子分散液を製造した。

この液について、粒度分布測定装置 (堀場製作所製、LB-500) により液中のITO微粒子の粒度分布を測定した。得られた粒度分布は、体積基準での粒度分布である。具体的には、LB-500の使用書に記載された標準使用方法にて、同じ分散液について100回のデータ取り込み解析を行った。なお、データ取り込み1回につき、50回の反復演算を行った。この粒度分布から、体積基準での平均粒子径を得た。結果を表1に示す。

(液例 2)

液例1よりも粗い解碎工程を経たITO微粒子を使用した以外は、液例1と同様にしてITO微粒子分散液を製造した。さらに液例1と同様にして、液中のITO微粒子の粒度分布を測定した。得られた粒度分布から、体積基準での平均粒子径を得た。結果を表1に示す。

(膜例 1)

液例1により得られたITO微粒子分散液3 g、ポリビニルブチラール樹脂500 g、および追加の可塑剤197 gを配合して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を溶融混練した後に、プレス成形機にて膜状に成形し、合せガラス用中

1 6

間膜を得た。この中間膜のTEM画像により、得られた中間膜中の全ITO微粒子の体積の総和に対する、60 nm以上の粒子径を有するITO微粒子の体積の総和の割合および40 nm以上の粒子径を有するITO微粒子の体積の総和の割合（体積割合（%））を得た。結果を表1に示す。

(膜例2)

液例2により得られたITO微粒子分散液3 g、ポリビニルブチラール樹脂50.0 g、および追加の可塑剤19.7 gを配合して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を溶融混練した後に、プレス成形機にて膜状に成形し、合せガラス用中間膜を得た。膜例1と同様にして、得られた中間膜中の、全ITO微粒子の体積の総和に対する、60 nm以上の粒子径を有するITO微粒子の体積の総和の割合および40 nm以上の粒子径を有するITO微粒子の体積の総和の割合（体積割合（%））を得た。結果を表1に示す。

さらに、各膜例により得られた中間膜を、厚さ2 mmの2枚のガラス板間に介在させ、予備圧着後にオートクレーブ内で本圧着し、各例に係る合せガラスを得た。

評価

各液例で得られたITO微粒子分散液について、それぞれヘイズ値を測定した。また、各膜例で得られた中間膜を用いた合せガラスについて、それぞれヘイズ値および全光線透過率を測定した。結果を表1に示す。ヘイズ値は、ヘイズメータにより測定した。なお、分散液のヘイズ値は、2枚のガラス板間に液の厚さが約0.1 mmとなるように分散液を挟んだもので評価した。この場合の分散液中のITO微粒子の濃度は、質量百分率表示で10%とした。

(表 1)

	液例 1 ／膜例 1	液例 2 ／膜例 2
分散液中の平均粒子径 (nm)	21	27
分散液中の60 nm以上のITO微粒子の体積割合 (%)	1.6	17.1
分散液中の40 nm以上のITO微粒子の体積割合 (%)	8.6	26.0
分散液のヘイズ値 (%)	0.9	3.8
中間膜中の平均粒子径 (nm)	26	39
中間膜の総質量 (g)	700	700
中間膜中のITO微粒子の総質量 (g)	1.5	1.5
中間膜中の60 nm以上のITO微粒子の体積割合 (%)	2.0	19.0
中間膜中の40 nm以上のITO微粒子の体積割合 (%)	8.0	25.2
合せガラスのヘイズ値 (%)	0.3	2.1
合せガラスの全光線透過率 (%)	63	63

産業上の利用の可能性

本発明によれば、液組成物、膜組成物、中間膜中に分散配合される超微粒子の、平均粒子径を10～60 nmの範囲とし、60 nm以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和を全微粒子の体積の総和に対して15%以下とすることによって、液組成物、中間膜、ひいては合せガラスのヘイズ値を小さくできる。そして、単純に粒子径を小さくしてヘイズ値を抑えることによる熱線遮蔽性能の低下という不具合を、超微粒子の平均粒子径を10～60 nmとしつつ60 nm以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和を全超微粒子の体積の総和に対し15%以下とすることによって、解消できる。結果として、視認性が確保できるヘイズ値に抑えながら所望の熱線遮蔽性能が付与された合せガラスを得ることができる。

また、本発明によれば、液組成物、膜組成物、中間膜中に分散配合される超微粒子の、平均粒子径を15～30 nmの範囲とし、40 nm以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和を全微粒子の体積の総和に対して10%以下とすることによって、液組成物、中間膜、ひいては合せガラスのヘイズ値を小さくできる。

そして、単純に粒子径を小さくしてヘイズ値を抑えることによる熱線遮蔽性能の低下という不具合を、超微粒子の平均粒子径を15～30 nmとしつつ40 nm以上の粒子径を有する超微粒子の体積の総和を全超微粒子の体積の総和に対し10%以下とすることによって、解消できる。結果として、視認性が確保できるヘイズ値に抑えながら所望の熱線遮蔽性能が付与された合せガラスを得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 可塑剤と可塑剤中に分散配合された熱線遮蔽性超微粒子とを含み、熱線遮蔽性超微粒子の平均粒子径が 10 ~ 60 nm であり、60 nm 以上の粒子径を有する熱線遮蔽性超微粒子の体積の総和が、全粒子の体積の総和の 15 % 以下である超微粒子分散液組成物。
2. 可塑剤と可塑剤中に分散配合された熱線遮蔽性超微粒子とを含み、熱線遮蔽性超微粒子の平均粒子径が 15 ~ 30 nm であり、40 nm 以上の粒子径を有する熱線遮蔽性超微粒子の体積の総和が、全粒子の体積の総和の 10 % 以下である超微粒子分散液組成物。
3. 60 nm 以上の粒子径を有する熱線遮蔽性超微粒子の体積の総和が、全粒子の体積の総和の 15 % 以下である請求の範囲 2 の超微粒子分散液組成物。
4. 熱線遮蔽性超微粒子がスズ含有酸化インジウム微粒子である請求の範囲 1、2 または 3 の超微粒子分散液組成物。
5. 請求の範囲 1、2、3 または 4 の超微粒子分散液組成物を含む合せガラスの中間膜用組成物。
6. 合せガラス用中間膜の主構成樹脂、熱線遮蔽性超微粒子、および可塑剤を含む中間膜用樹脂材料が膜状に形成された合せガラス用中間膜において、熱線遮蔽性超微粒子の平均粒子径が 10 ~ 60 nm であり、60 nm 以上の粒子径を有する熱線遮蔽性超微粒子の体積の総和が、全粒子の体積の総和の 15 % 以下である合せガラス用中間膜。
7. 合せガラス用中間膜の主構成樹脂、熱線遮蔽性超微粒子、および可塑剤を含む中間膜用樹脂材料が膜状に形成された合せガラス用中間膜において、熱線遮蔽性超微粒子の平均粒子径が 15 ~ 30 nm であり、40 nm 以上の粒子径を有する熱線遮蔽性超微粒子の体積の総和が、全粒子の体積の総和の 10 % 以下である合せガラス用中間膜。
8. 60 nm 以上の粒子径を有する熱線遮蔽性超微粒子の体積の総和が、全粒子の体積の総和の 15 % 以下である請求の範囲 7 の合せガラス用中間膜。
9. 前記熱線遮蔽性超微粒子がスズ含有酸化インジウム微粒子である請求の範

2 0

囲6、7または8の合せガラス用中間膜。

10. 前記中間膜の全質量100質量部に対し、前記熱線遮蔽性超微粒子が0.01～1質量部含まれてなる、請求の範囲6、7、8または9の合せガラス用中間膜。

11. 複数枚のガラス板が、請求の範囲6、7、8、9または10の合せガラス用中間膜を介して積層された、合せガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C03C27/12 C08K3/22 C08K5/00 C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl⁷ C03C27/12 C08K3/22 C08K5/00 C08J3/20 C01G15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 WPI (SUPER*FINE*PARTICLE*LAMINATED*GLASS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 08-259279, A (Central Glass Co., Ltd.), 08 October, 1996 (08.10.96), Claims 1 to 7, 13 to 15, 18 to 20; Par. Nos. 28 to 34, 47, 95; especially, Par. No. 28, the last line: "Kinitsuka Sareteirukoto ga yoi"; examples 1 to 14 (Family: none)	1-11
Y	JP, 05-070178, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 March, 1993 (23.03.93), Claims 1, 2, Par. Nos. 1, 10; example 1 (Family: none)	1-11
Y	JP, 04-160041, A (Hitachi, Ltd.), 03 June, 1992 (03.06.92), Claims 1, 3; page 3, upper right column to lower left column: (Chobiruushi) (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 07 March, 2001 (07.03.01)

Date of mailing of the international search report
 21 March, 2001 (21.03.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08928

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. cl' C03C27/12 C08K3/22 C08K5/00 C08J3/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. cl' C03C27/12 C08K3/22 C08K5/00 C08J3/20 C01G15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2001
日本国登録実用新案公報	1994-2001
日本国実用新案登録公報	1996-2001

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI (SUPER*FINE*PARTICLE*LAMINATED*GLASS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P、08-259279、A (セントラル硝子株式会社) 8.10月.1996 (08.10.96) 請求項1-7、13-15、18-20、段落28-34、47、95、特に段落28末行の「均一化されていることがよい」の記載、実施例1-14 (ファミリーなし)	・1-11
Y	J P、05-070178、A (旭硝子株式会社) 23.3月.1993 (23.03.93) 請求項1、2 段落1、10、実施例1 (ファミリーなし)	1-11
Y	J P、04-160041、A (株式会社日立製作所) 3.6月.1992 (03.06.92) 2) 請求項1、3、 3頁右上欄-左下欄 (超微粒子) の項 (ファミリーなし)	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07.03.01	国際調査報告の発送日 21.03.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 鈴木紀子 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3463